

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2004 年 2 月 19 日 (19.02.2004)

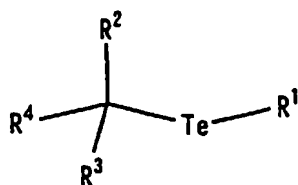
PCT

(10) 国際公開番号  
WO 2004/014848 A1

- (51) 国際特許分類<sup>7</sup>: C07C 395/00, C08F 4/00, 297/00
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2002/008003
- (22) 国際出願日: 2002 年 8 月 6 日 (06.08.2002)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 大塚化学株式会社 (OTSUKA KAGAKU KABUSHIKI KAISHA) [JP/JP]; 〒540-0021 大阪府 大阪市 中央区 大手通 3 丁目 2 番 2 7 号 Osaka (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてののみ): 山子 茂 (YAM-AGO, Shigeru) [JP/JP]; 〒606-8152 京都府 京都市 左京区 一乗寺下り松町 1 5-6 0 1 Kyoto (JP). 吉田 潤一 (YOSHIDA, Junichi) [JP/JP]; 〒573-0076 大阪府 枚方市 東香里元町 6-1 8 Osaka (JP).
- (74) 代理人: 田村 巖 (TAMURA, Iwao); 〒561-0872 大阪府 豊中市 寺内 1 丁目 9 番 2 2 号 田村特許事務所 Osaka (JP).
- (81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:  
— 国際調査報告書
- 2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: ORGANIC TELLURIUM COMPOUND, PROCESS FOR PRODUCING THE SAME, LIVING RADICAL POLYMERIZATION INITIATOR, PROCESS FOR PRODUCING POLYMER WITH THE SAME, AND POLYMER

(54) 発明の名称: 有機テルル化合物、その製造方法、リビングラジカル重合開始剤、それを用いるポリマーの製造方法及びポリマー

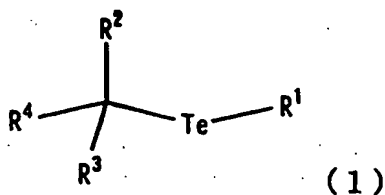


(57) Abstract: An organotellurium compound represented by the formula (1), which is useful as a living radical polymerization initiator and enables the precise control of molecular weight and molecular-weight distribution under mild conditions. (1) (In the formula, R<sup>1</sup> represents C<sub>1-8</sub> alkyl; R<sup>2</sup> and R<sup>3</sup> each represents hydrogen or C<sub>1-8</sub> alkyl; and R<sup>4</sup> represents aryl, substituted aryl, an aromatic heterocyclic group, hydroxycarbonyl, or cyano.)



(57) 要約:

式(1)で表される有機テルル化合物はリビングラジカル重合開始剤として有用で、温和な条件下で、精密な分子量及び分子量分布制御を可能とする。



[式中、 $R^1$ は、 $C_1 \sim C_8$ のアルキル基を示す。 $R^2$ 及び $R^3$ は、水素原子又は $C_1 \sim C_8$ のアルキル基を示す。 $R^4$ は、アリール基、置換アリール基、芳香族ヘテロ環基、オキシカルボニル基又はシアノ基を示す。]

## 明 細 書

有機テルル化合物、その製造方法、リビングラジカル重合開始剤、  
それを用いるポリマーの製造方法及びポリマー

5

## 技術分野

本発明は、有機テルル化合物及びその製造方法に関する。更に詳しくは、テルル系リビングラジカル重合開始剤、それを用いるマクロリビングラジカル重合開始剤、リビングラジカルポリマーならびにブロックポリマーの製造方法、及びこれらマクロリビングラジカル重合開始剤ならびにポリマーに関する。

10

## 背景技術

リビングラジカル重合は、ラジカル重合の簡便性と汎用性を保ちつつ分子構造の精密制御を可能にする重合法で、新しい高分子材料の合成に大きな威力を発揮している。リビングラジカル重合の代表的な例として、TEMPO（2, 2, 6, 6-テトラメチル-1-ピペリジニロキシ）を開始剤として用いたリビングラジカル重合が、ジョージズらにより報告されている（特開平6-199916号公報）。

15

この方法は分子量と分子量分布の制御を可能にしているが、130℃という高い重合温度が必要であり、熱的に不安定な官能基を有するモノマーには適用し難い。また、高分子末端の官能基の修飾制御には不適當である。

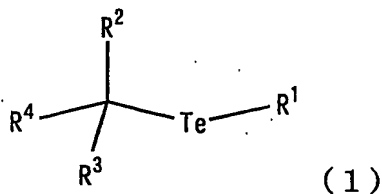
20

本発明の目的は、温和な条件下で、精密な分子量及び分子量分布（ $PD = M_w / M_n$ ）の制御を可能とする、リビングラジカル重合開始剤として有用な有機テルル化合物、その製造方法、それを用いるポリマーの製造方法及びポリマーを提供することにある。

25

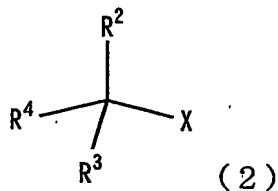
## 発明の開示

本発明は、式（１）で表される有機テルル化合物に係る。

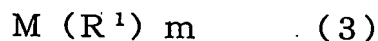


- 5   〔式中、 $\text{R}^1$ は、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_8$ のアルキル基を示す。 $\text{R}^2$ 及び $\text{R}^3$ は、水素原子又は $\text{C}_1 \sim \text{C}_8$ のアルキル基を示す。 $\text{R}^4$ は、アリール基、置換アリール基、芳香族ヘテロ環基、オキシカルボニル基又はシアノ基を示す。〕

- 10   本発明は、式（２）で表される化合物と、式（３）で表される化合物と、金属テルルを反応させることを特徴とする式（１）で表される有機テルル化合物の製造方法に係る。



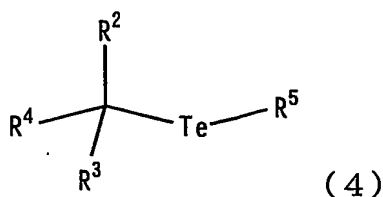
〔式中、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ 及び $\text{R}^4$ は、上記と同じ。 $\text{X}$ は、ハロゲン原子を示す。〕



- 15   〔式中、 $\text{R}^1$ は、上記と同じ。 $\text{M}$ は、アルカリ金属、アルカリ土類金属又は銅原子を示す。 $\text{M}$ がアルカリ金属の時、 $m$ は１、 $\text{M}$ がアルカリ土類金属の時、 $m$ は２、 $\text{M}$ が銅原子の時、 $m$ は１または２を示す。〕

本発明は、式（２）で表される化合物と、式（３）で表される化合物と、金属テルルを反応させて得られうる式（１）で表される有機テルル化合物に係る。

本発明は、式（４）で表されるリビングラジカル重合開始剤に係る。



〔式中、 $R^2 \sim R^4$ は前記に同じ、 $R^5$ は、 $C_1 \sim C_8$ のアルキル基、アリール基、置換アリール基又は芳香族ヘテロ環基を示す。〕

- 5 本発明は、ビニルモノマーを、式(4)の化合物をリピングラジカル重合開始剤として用いて重合することを特徴とするリピングラジカルポリマーの製造方法に係る。

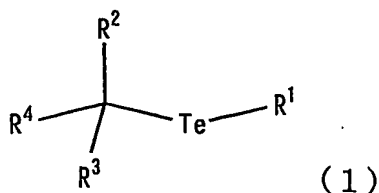
本発明は、ビニルモノマーを、式(4)のリピングラジカル重合開始剤を用いてリピングラジカル重合して得られうるリピングラジカルポリマーに係る。

- 10 本発明は、上記のリピングラジカルポリマーからなるマクロリピングラジカル重合開始剤(マクロイニシエーター)に係る。

本発明は、上記のマクロリピングラジカル重合開始剤(マクロイニシエーター)をリピングラジカル重合開始剤として用いて、ビニルモノマーを重合することを特徴とするブロック共重合体の製造方法に係る。

- 15 本発明は、上記のマクロリピングラジカル重合開始剤(マクロイニシエーター)をリピングラジカル重合開始剤として用いて、ビニルモノマーを重合して得られうるブロック共重合体に係る。

本発明の有機テルル化合物は、式(1)で表される。



- 20 〔式中、 $R^1$ は、 $C_1 \sim C_8$ のアルキル基を示す。 $R^2$ 及び $R^3$ は、水素原子又は $C_1 \sim C_8$ のアルキル基を示す。 $R^4$ は、アリール基、置換アリール基、芳香族ヘテ

口環基、オキシカルボニル基又はシアノ基を示す。]

$R^1$ で示される基は、具体的には次の通りである。

$C_1 \sim C_8$ のアルキル基としては、メチル基、エチル基、 $n$ -プロピル基、イソプロピル基、シクロプロピル基、 $n$ -ブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、シクロブチル基、 $n$ -ペンチル基、 $n$ -ヘキシル基、 $n$ -ヘプチル基、 $n$ -オクチル基等の炭素数1~8の直鎖状、分岐鎖状又は環状のアルキル基を挙げることができる。好ましいアルキル基としては、炭素数1~4の直鎖状又は分岐鎖状のアルキル基、より好ましくはメチル基又はエチル基が良い。

$R^2$ 及び $R^3$ で示される各基は、具体的には次の通りである。

10  $C_1 \sim C_8$ のアルキル基としては、上記 $R^1$ で示したアルキル基と同様のものを挙げることができる。

$R^4$ で示される各基は、具体的には次の通りである。

アリール基としては、フェニル基、ナフチル基等、置換アリール基としては置換基を有しているフェニル基、置換基を有しているナフチル基等、芳香族ヘテロ  
15 環基としてはピリジル基、フリル基、チエニル基等を挙げることができる。上記置換基を有しているアリール基の置換基としては、例えば、ハロゲン原子、水酸基、アルコキシ基、アミノ基、ニトロ基、シアノ基、 $-COR^6$ で示されるカルボニル含有基 ( $R^6 = C_1 \sim C_8$ のアルキル基、アリール基、 $C_1 \sim C_8$ のアルコキシ基、アリーロキシ基)、スルホニル基、トリフルオロメチル基等を挙げること  
20 ができる。好ましいアリール基としては、フェニル基、トリフルオロメチル置換フェニル基が良い。また、これら置換基は、1個又は2個置換しているのが良く、パラ位若しくはオルト位が好ましい。

オキシカルボニル基としては、 $-COOR^7$  ( $R^7 = H$ 、 $C_1 \sim C_8$ のアルキル基、アリール基)で示される基が好ましく、例えばカルボキシル基、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、プロポキシカルボニル基、 $n$ -ブトキシカル

25

ルボニル基、*sec*-ブトキシカルボニル基、*ter*-ブトキシカルボニル基、*n*-ペントキシカルボニル基、フェノキシカルボニル基等を挙げることができる。好ましいオキシカルボニル基としては、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基が良い。

5 式(1)で示される有機テルル化合物は、具体的には次の通りである。

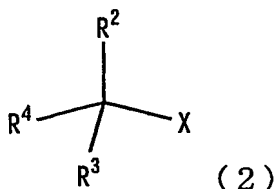
有機テルル化合物としては、(メチルテラニル-メチル)ベンゼン、(1-メチルテラニル-エチル)ベンゼン、(2-メチルテラニル-プロピル)ベンゼン、  
1-クロロ-4-(メチルテラニル-メチル)ベンゼン、1-ヒドロキシ-4-(メチルテラニル-メチル)ベンゼン、1-メトキシ-4-(メチルテラニル-メチル)ベンゼン、1-アミノ-4-(メチルテラニル-メチル)ベンゼン、1-  
10 ニトロ-4-(メチルテラニル-メチル)ベンゼン、1-シアノ-4-(メチルテラニル-メチル)ベンゼン、1-メチルカルボニル-4-(メチルテラニル-メチル)ベンゼン、1-フェニルカルボニル-4-(メチルテラニル-メチル)ベンゼン、1-メトキシカルボニル-4-(メチルテラニル-メチル)ベンゼン、  
15 1-フェノキシカルボニル-4-(メチルテラニル-メチル)ベンゼン、1-スルホニル-4-(メチルテラニル-メチル)ベンゼン、1-トリフルオロメチル-4-(メチルテラニル-メチル)ベンゼン、1-クロロ-4-(1-メチルテラニル-エチル)ベンゼン、1-ヒドロキシ-4-(1-メチルテラニル-エチル)ベンゼン、1-メトキシ-4-(1-メチルテラニル-エチル)ベンゼン、  
20 1-アミノ-4-(1-メチルテラニル-エチル)ベンゼン、1-ニトロ-4-(1-メチルテラニル-エチル)ベンゼン、1-シアノ-4-(1-メチルテラニル-エチル)ベンゼン、1-メチルカルボニル-4-(1-メチルテラニル-エチル)ベンゼン、1-フェニルカルボニル-4-(1-メチルテラニル-エチル)ベンゼン、1-メトキシカルボニル-4-(1-メチルテラニル-エチル)ベンゼン、1-フェノキシカルボニル-4-(1-メチルテラニル-エチル)ベ  
25

ンゼン、1-スルホニル-4-(1-メチルテラニル-エチル)ベンゼン、1-トリフルオロメチル-4-(1-メチルテラニル-エチル)ベンゼン、1-クロロ-4-(2-メチルテラニル-プロピル)ベンゼン、1-ヒドロキシ-4-(2-メチルテラニル-プロピル)ベンゼン、1-メトキシ-4-(2-メチルテラニル-プロピル)ベンゼン、1-アミノ-4-(2-メチルテラニル-プロピル)ベンゼン、1-ニトロ-4-(2-メチルテラニル-プロピル)ベンゼン、1-シアノ-4-(2-メチルテラニル-プロピル)ベンゼン、1-メチルカルボニル-4-(2-メチルテラニル-プロピル)ベンゼン、1-フェニルカルボニル-4-(2-メチルテラニル-プロピル)ベンゼン、1-メトキシカルボニル-4-(2-メチルテラニル-プロピル)ベンゼン、1-フェノキシカルボニル-4-(2-メチルテラニル-プロピル)ベンゼン、1-スルホニル-4-(2-メチルテラニル-プロピル)ベンゼン、1-トリフルオロメチル-4-(2-メチルテラニル-プロピル)ベンゼン、2-(メチルテラニル-メチル)ピリジン、2-(1-メチルテラニル-エチル)ピリジン、2-(2-メチルテラニル-プロピル)ピリジン、2-メチルテラニル-エタン酸メチル、2-メチルテラニル-プロピオン酸メチル、2-メチルテラニル-2-メチルプロピオン酸メチル、2-メチルテラニル-エタン酸エチル、2-メチルテラニル-プロピオン酸エチル、2-メチルテラニル-2-メチルプロピオン酸エチル、2-メチルテラニルアセトニトリル、2-メチルテラニルプロピオニトリル、2-メチル-2-メチルテラニルプロピオニトリル等を挙げることができる。好ましくは、(メチルテラニル-メチル)ベンゼン、(1-メチルテラニル-エチル)ベンゼン、(2-メチルテラニル-プロピル)ベンゼン、2-メチルテラニル-2-メチルプロピオン酸メチル、2-メチルテラニル-2-メチルプロピオン酸エチル、2-メチルテラニルプロピオニトリル、2-メチル-2-メチルテラニルプロピオニトリルが良い。



式(1)で示される有機テルル化合物は、式(2)の化合物、式(3)の化合物および金属テルルを反応させることにより製造することができる。

上記、式(2)で表される化合物としては、具体的には次の通りである。



- 5 [式中、 $R^2$ 、 $R^3$ 及び $R^4$ は、上記と同じ。 $X$ は、ハロゲン原子を示す。]

$R^2$ 、 $R^3$ 及び $R^4$ で示される各基は、上記に示した通りである。

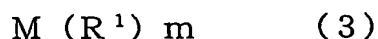
$X$ で示される基としては、フッ素、塩素、臭素又はヨウ素等のハロゲン原子を挙げる事ができる。好ましくは、塩素、臭素が良い。

- 具体的な化合物としては、ベンジルクロライド、ベンジルブロマイド、1-クロロ-1-フェニルエタン、1-ブロモ-1-フェニルエタン、2-クロロ-2-フェニルプロパン、2-ブロモ-2-フェニルプロパン、p-クロロベンジルクロライド、p-ヒドロキシベンジルクロライド、p-メトキシベンジルクロライド、p-アミノベンジルクロライド、p-ニトロベンジルクロライド、p-シアノベンジルクロライド、p-メチルカルボニルベンジルクロライド、フェニルカルボニルベンジルクロライド、p-メトキシカルボニルベンジルクロライド、p-フェノキシカルボニルベンジルクロライド、p-スルホニルベンジルクロライド、p-トリフルオロメチルベンジルクロライド、1-クロロ-1-(p-クロロフェニル)エタン、1-ブロモ-1-(p-クロロフェニル)エタン、1-クロロ-1-(p-ヒドロキシフェニル)エタン、1-ブロモ-1-(p-ヒドロキシフェニル)エタン、1-クロロ-1-(p-メトキシフェニル)エタン、1-ブロモ-1-(p-メトキシフェニル)エタン、1-クロロ-1-(p-アミノフェニル)エタン、1-ブロモ-1-(p-アミノフェニル)エタン、1-クロロ-1-(p-ニトロフェニル)エタン、1-ブロモ-1-(p-ニトロフェニル)エ
- 10
- 15
- 20

タン、1-クロロ-1-(p-シアノフェニル)エタン、1-ブロモ-1-(p-  
シアノフェニル)エタン、1-クロロ-1-(p-メチルカルボニルフェニ  
ル)エタン、1-ブロモ-1-(p-メチルカルボニルフェニル)エタン、1-  
クロロ-1-(p-フェニルカルボニルフェニル)エタン、1-ブロモ-1-  
5 (p-フェニルカルボニルフェニル)エタン、1-クロロ-1-(p-メトキシ  
カルボニルフェニル)エタン、1-ブロモ-1-(p-メトキシカルボニルフェ  
ニル)エタン、1-クロロ-1-(p-フェノキシカルボニルフェニル)エタン、  
1-ブロモ-1-(p-フェノキシカルボニルフェニル)エタン、1-クロロ-  
1-(p-スルホニルフェニル)エタン、1-ブロモ-1-(p-スルホニルフ  
10 ェニル)エタン、1-クロロ-1-(p-トリフルオロメチルフェニル)エタン、  
1-ブロモ-1-(p-トリフルオロメチルフェニル)エタン、2-クロロ-2-  
(p-クロロフェニル)プロパン、2-ブロモ-2-(p-クロロフェニル)プ  
ロパン、2-クロロ-2-(p-ヒドロキシフェニル)プロパン、2-ブロモ-  
2-(p-ヒドロキシフェニル)プロパン、2-クロロ-2-(p-メトキシフェ  
15 ニル)プロパン、2-ブロモ-2-(p-メトキシフェニル)プロパン、2-クロ  
ロ-2-(p-アミノフェニル)プロパン、2-ブロモ-2-(p-アミノフェ  
ニル)プロパン、2-クロロ-2-(p-ニトロフェニル)プロパン、2-ブロ  
モ-2-(p-ニトロフェニル)プロパン、2-クロロ-2-(p-シアノフェニ  
ル)プロパン、2-ブロモ-2-(p-シアノフェニル)プロパン、2-クロロ-  
20 2-(p-メチルカルボニルフェニル)プロパン、2-ブロモ-2-(p-メチ  
ルカルボニルフェニル)プロパン、2-クロロ-2-(p-フェニルカルボニル  
フェニル)プロパン、2-ブロモ-2-(p-フェニルカルボニルフェニル)プ  
ロパン、2-クロロ-2-(p-メトキシカルボニルフェニル)プロパン、2-  
ブロモ-2-(p-メトキシカルボニルフェニル)プロパン、2-クロロ-2-  
25 (p-フェノキシカルボニルフェニル)プロパン、2-ブロモ-2-(p-フェ

ノキシカルボニルフェニル) プロパン、2-クロロ-2-(p-スルホニルフェ  
ニル) プロパン、2-ブロモ-2-(p-スルホニルフェニル) プロパン、2-ク  
ロロ-2-(p-トリフルオロメチルフェニル) プロパン、2-ブロモ-2-  
(p-トリフルオロメチルフェニル) プロパン、2-(クロロメチル) ピリジン、  
5 2-(プロモメチル) ピリジン、2-(1-クロロエチル) ピリジン、2-(1-  
-プロモエチル) ピリジン、2-(2-クロロプロピル) ピリジン、2-(2-  
-プロモプロピル) ピリジン、2-クロロエタン酸メチル、2-ブロモエタン酸メ  
チル、2-クロロプロピオン酸メチル、2-ブロモエタン酸メチル、2-クロロ  
-2-メチルプロピオン酸メチル、2-ブロモ-2-メチルプロピオン酸メチル、  
10 2-クロロエタン酸エチル、2-ブロモエタン酸エチル、2-クロロプロピオン  
酸エチル、2-ブロモエタン酸エチル、2-クロロ-2-エチルプロピオン酸エ  
チル、2-ブロモ-2-エチルプロピオン酸エチル、2-クロロアセトニトリル、  
2-ブロモアセトニトリル、2-クロロプロピオニトリル、2-ブロモプロピオ  
ニトリル、2-クロロ-2-メチルプロピオニトリル、2-ブロモ-2-メチル  
15 プロピオニトリル等を挙げることができる。

上記、式(3)で表される化合物としては、具体的には次の通りである。



[式中、 $R^1$ は、上記と同じ。Mは、アルカリ金属、アルカリ土類金属又は銅原  
子を示す。Mがアルカリ金属の時、mは1、Mがアルカリ土類金属の時、mは2、  
20 Mが銅原子の時、mは1または2を示す。]

$R^1$ で示される基は、上記に示した通りである。

Mで示されるものとしては、リチウム、ナトリウム、カリウム等のアルカリ金  
属、マグネシウム、カルシウム等のアルカリ土類金属、銅を挙げることができる。  
好ましくは、リチウムが良い。

25 具体的な化合物としては、メチルリチウム、エチルリチウム、n-ブチルリチ

ウム等を挙げることができる。

上記製造方法としては、具体的には次の通りである。

金属テルルを溶媒に懸濁させる。使用できる溶媒としては、ジメチルホルムアミド (DMF)、テトラヒドロフラン (THF) 等の極性溶媒やトルエン、キシレン等の芳香族溶媒、ヘキサン等の脂肪族炭化水素、ジアルキルエーテル等のエーテル類等が挙げられる。好ましくは、THFが良い。溶媒の使用量としては適宜調節すればよいが、通常、金属テルル 1 g に対して 5 ~ 10 ml、好ましくは、7 ~ 8 ml が良い。

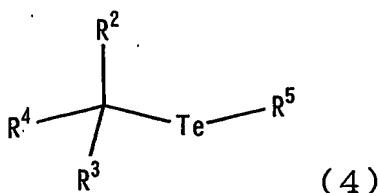
上記懸濁溶液に、化合物 (3) をゆっくりと滴下しその後攪拌する。反応時間は、反応温度や圧力により異なるが、通常 5 分 ~ 24 時間、好ましくは、10 分 ~ 2 時間が良い。反応温度としては、 $-20^{\circ}\text{C}$  ~  $80^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは、 $15^{\circ}\text{C}$  ~  $40^{\circ}\text{C}$ 、より好ましくは、室温が良い。圧力は、通常、常圧で行うが、加圧或いは減圧しても構わない。

次に、この反応溶液に、化合物 (2) を加え、攪拌する。反応時間は、反応温度や圧力により異なるが、通常 5 分 ~ 24 時間、好ましくは、10 分 ~ 2 時間が良い。反応温度としては、 $-20^{\circ}\text{C}$  ~  $80^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは、 $15^{\circ}\text{C}$  ~  $40^{\circ}\text{C}$ 、より好ましくは、室温が良い。圧力は、通常、常圧で行うが、加圧或いは減圧しても構わない。

金属テルル、化合物 (2) 及び化合物 (3) の使用割合としては、金属テルル 1 mol に対して、化合物 (2) を 0.5 ~ 1.5 mol、化合物 (3) を 0.5 ~ 1.5 mol、好ましくは、化合物 (2) を 0.8 ~ 1.2 mol、化合物 (3) を 0.8 ~ 1.2 mol とするのが良い。

反応終了後、溶媒を濃縮し、目的化合物を単離精製する。精製方法としては、化合物により適宜選択できるが、通常、減圧蒸留や再結晶精製等が好ましい。

本発明のリビングラジカル重合開始剤は、式 (4) で表される化合物である。



〔式中、 $R^2 \sim R^4$ は前記に同じ、 $R^5$ は、 $C_1 \sim C_8$ のアルキル基、アリール基、置換アリール基又は芳香族ヘテロ環基を示す。〕

$R^5$ で示されるアルキル基としては、 $R^1$ で示した基と同様のアルキル基を挙

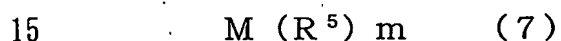
5 げることができる。

アリール基、置換アリール基、芳香族ヘテロ環基としては、上記 $R^4$ で示した基と同様のものを挙げるることができる。

式(4)で示されるリピングラジカル重合開始剤は、具体的には、式(1)で具体的に示した化合物以外に、(フェニルテラニルーメチル)ベンゼン、(1-フェ

10 ニルテラニルーエチル)ベンゼン、(2-フェニルテラニループロピル)ベンゼン等を挙げるることができる。

式(4)で示されるリピングラジカル重合開始剤は、式(3)で表される化合物の代わりに、式(7)で表される化合物を使用する以外は、式(1)の化合物の製造方法と同様の方法で製造することができる。



〔式中、 $R^5$ 、 $M$ 及び $m$ は、上記と同じ。〕

化合物(7)としては、具体的には化合物(3)の他、フェニルリチウム、p-クロロフェニルリチウム、p-メトキシフェニルリチウム、p-ニトロフェニルリチウム等を挙げるることができる。好ましくは、フェニルリチウムが良い。

20 本発明で使用するビニルモノマーとしては、ラジカル重合可能なものであれば特に制限はないが、例えば、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸プロピル、(メタ)アクリル酸ブチル、(メタ)アクリル酸オクチル、(メタ)アクリル酸ラウリル等の(メタ)アクリル酸エステル、(メ

タ) アクリル酸シクロヘキシル、(メタ) アクリル酸メチルシクロヘキシル、(メ  
タ) アクリル酸イソボルニル、(メタ) アクリル酸シクロドデシル等のシクロア  
ルキル基含有不飽和モノマー、(メタ) アクリル酸、マレイン酸、フマル酸、イ  
タコン酸、シトラコン酸、クロトン酸、無水マレイン酸等メチル等のカルボキシ  
5 ル基含有不飽和モノマー、N, N-ジメチルアミノプロピル (メタ) アクリルア  
ミド、N, N-ジメチルアミノエチル (メタ) アクリルアミド、2- (ジメチル  
アミノ) エチル (メタ) アクリレート、N, N-ジメチルアミノプロピル (メ  
タ) アクリレート等の3級アミン含有不飽和モノマー、N-2-ヒドロキシ-3  
-アクリロイルオキシプロピル-N, N, N-トリメチルアンモニウムクロライド、  
10 N-メタクリロイルアミノエチル-N, N, N-ジメチルベンジルアンモニウムク  
ロライド等の4級アンモニウム塩基含有不飽和モノマー、(メタ) アクリル酸グ  
リシジル等のエポキシ基含有不飽和モノマー、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、  
4-メチルスチレン、2-メチルスチレン、3-メチルスチレン、4-メトキシ  
スチレン、2-ヒドロキシメチルスチレン、2-クロロスチレン、4-クロロス  
15 チレン、2, 4-ジクロロスチレン、1-ビニルナフタレン、ジビニルベンゼン  
p-スチレンスルホン酸又はそのアルカリ金属塩 (ナトリウム塩、カリウム塩  
等) 等の芳香族不飽和モノマー、2-ビニルチオフェン、N-メチル-2-ビニ  
ルピロール等のヘテロ環含有不飽和モノマー、N-ビニルホルムアミド、N-ビ  
ニルアセトアミド等のビニルアミド、1-ヘキセン、1-オクテン、1-デセン  
20 等の $\alpha$ -オレフィン、酢酸ビニル、メタクリル酸ヒドロキシエチル、アクリロニ  
トリル、アクリルアミド、N, N-ジメチルアクリルアミド、塩化ビニル等を挙  
げることができる。

この中でも好ましくは、(メタ) アクリル酸エステルモノマー、3級アミン含  
有不飽和モノマー、スチレン系モノマー、アクリルアミド、N, N-ジメチルア  
25 クリルアミドが良い。

好ましい(メタ)アクリル酸エステルモノマーとしては、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸プロピル、(メタ)アクリル酸ブチルが挙げられる。特に好ましくは、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸ブチルが良い。

- 5 好ましい3級アミン含有不飽和モノマーとしては、N,N-ジメチルアミノエチル(メタ)アクリルアミド、2-(ジメチルアミノ)エチル(メタ)アクリレートが挙げられる。

好ましいスチレン系モノマーとしては、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、 $o$ -メチルスチレン、 $p$ -メチルスチレン、 $p$ -メトキシスチレン、 $p$ - $t$ -ブチルスチレン、 $p$ - $n$ -ブチルスチレン、 $p$ -クロロスチレン、 $p$ -スチレンスルホン酸又はそのアルカリ金属塩(ナトリウム塩、カリウム塩等)が挙げられる。特に好ましくは、スチレン、 $p$ -メトキシスチレン、 $p$ -クロロスチレンが良い。  
10 尚、上記の「(メタ)アクリル酸」は、「アクリル酸」及び「メタクリル酸」の総称である。

- 15 上記製造方法としては、具体的には次の通りである。

不活性ガスで置換した容器で、ビニルモノマーと本発明の式(4)で示されるリビングラジカル重合開始剤を混合する。この時、不活性ガスとしては、窒素、アルゴン、ヘリウム等を挙げることができる。好ましくは、アルゴン、窒素が、特に好ましくは、窒素が良い。また、ビニルモノマーとリビングラジカル重合開始剤の使用量としては、得られるリビングラジカルポリマーの分子量或いは分子量分布により適宜調節すればよいが、通常、リビングラジカル重合開始剤1当量  
20 に対して、ビニル系モノマーを5~10,000当量、好ましくは50~5,000当量が良い。この時、通常、無溶媒で行うが、ラジカル重合で一般に使用される溶媒を使用しても構わない。使用できる溶媒としては、ベンゼン、トルエン、  
25 N,N-ジメチルホルムアミド(DMF)、ジメチルスルホキシド(DMSO)、

アセトン、クロロホルム、四塩化炭素、テトラヒドロフラン (THF)、酢酸エチル等が挙げられる。好ましくはDMFが良い。溶媒の使用量としては適宜調節すれば良いが、例えば、ビニルモノマー1 gに対して、溶媒を0.01~1 ml、好ましくは、0.05~0.5 mlが良い。

- 5 次に、上記混合物を攪拌する。反応温度、反応時間は、得られるリビングラジカルポリマーの分子量或いは分子量分布により適宜調節すればよいが、通常、60~150℃で、5~100時間攪拌する。好ましくは、80~120℃で、10~30時間攪拌するのが良い。この時、通常、常圧で行われるが、加圧或いは減圧しても構わない。

- 10 反応終了後、常法により使用溶媒や残存モノマーを減圧下除去して目的ポリマーを取り出したり、目的ポリマー不溶溶媒を使用して再沈澱処理により目的物を単離する。反応処理については、目的物に支障がなければどのような処理方法でも行う事が出来る。

- 本発明のリビングラジカル重合開始剤は、優れた分子量制御及び分子量分布制御を非常に温和な条件下で行うことができる。
- 15

本発明で得られるリビングラジカルポリマーの分子量は、反応時間及び有機テルル化合物の量により調整可能であるが、数平均分子量500~1,000,000のリビングラジカルポリマーを得ることができる。特に数平均分子量1,000~50,000のリビングラジカルポリマーを得るのに好適である。

- 20 本発明で得られるリビングラジカルポリマーの分子量分布 ( $PD = M_w / M_n$ ) は、1.05~1.50の間で制御される。更に、分子量分布1.05~1.30、更には1.05~1.20、更には1.05~1.15のより狭いリビングラジカルポリマーを得ることができる。

- 本発明で得られるリビングラジカルポリマーの末端基は、有機テルル化合物由来のアルキル基、アリール基、置換アリール基、芳香族ヘテロ環基又はオキシカ
- 25



ルボニル基が、また、成長末端は、反応性の高いテルルであることが確認されている。従って、有機テルル化合物をリビングラジカル重合に用いることにより従来のリビングラジカル重合で得られるリビングラジカルポリマーよりも末端基を他の官能基へ変換することが容易である。これらにより、本発明で得られるリビングラジカルポリマーは、マクロリビングラジカル重合開始剤（マクロイニシエーター）として用いることができる。

即ち、本発明のマクロリビングラジカル重合開始剤を用いて、例えばスチレン-アクリル酸ブチル等のA-Bジブロック共重合体やスチレン-アクリル酸ブチル-スチレン等のA-B-Aトリブロック共重合体、スチレン-アクリル酸ブチル-メタクリル酸メチル等のA-B-Cトリブロック共重合体を得ることができる。これは、本発明のリビングラジカル重合開始剤で、種々の異なったタイプのビニル系モノマーをコントロールできること、また、リビングラジカル重合開始剤によりえられるリビングラジカルポリマーの成長末端に反応性の高いテルルが存在していることによるものである。

ブロック共重合体の製造方法としては、具体的には次の通りである。

A-Bジブロック共重合体の場合、例えば、スチレン-アクリル酸ブチル共重合体の場合は、上記のリビングラジカルポリマーの製造方法と同様に、まず、スチレンと本発明の式（4）で示されるリビングラジカル重合開始剤を混合し、ポリスチレンを製造後、続いてアクリル酸ブチルを混合して、スチレン-アクリル酸ブチル共重合体を得る方法が挙げられる。

A-B-Aトリブロック共重合体やA-B-Cトリブロック共重合体の場合も、上記の方法でA-Bジブロック共重合体を製造した後、ビニルモノマー（A）或いはビニルモノマー（C）を混合し、A-B-Aトリブロック共重合体やA-B-Cトリブロック共重合体を得る方法が挙げられる。

上記で、各ブロックを製造後、そのまま次のブロックの反応を開始しても良い

し、一度反応を終了後、精製してから次のブロックの反応を開始しても良い。ブロック共重合体の単離は通常の方法により行うことができる。

発明を実施するための最良の形態

- 5      以下、本発明を実施例に基づいて具体的に説明するが何らこれらに限定されるものではない。また、実施例及び比較例において、各種物性測定は以下の方法で行った。

(1) 有機テルル化合物及びリビングラジカルポリマーの同定

- 10      有機テルル化合物を、 $^1\text{H}$ -NMR、 $^2\text{H}$ -NMR、 $^{13}\text{C}$ -NMR、IR及びMSの測定結果から同定した。また、リビングラジカルポリマーの分子量及び分子量分布は、GPC（ゲルパーミエーションクロマトグラフィー）を用いてポリスチレン標準サンプルの分子量を基準として求めた。使用した測定機器は以下の通りである。

15       $^1\text{H}$ -NMR: Varian Gemini 2000 (300MHz for  $^1\text{H}$ )、JEOL JNM-A400 (400MHz for  $^1\text{H}$ )

$^2\text{H}$ -NMR: JEOL JNM-A400

$^{13}\text{C}$ -NMR: Varian Gemini 2000、JEOL JNM-A400

IR: Shimadzu FTIR-8200 ( $\text{cm}^{-1}$ )

20      MS (HRMS、FAB-MS): JEOL JMS-300

分子量及び分子量分布: 液体クロマトグラフ Shimadzu LC-10

(カラム: Shodex K-804L + K-805L、ポリスチレンスタンダード: TOSOH TSK Standard)

合成例 1

- 25      1-(1-ブロモエチル)-4-クロロベンゼンの合成〔化合物(2)、実施例2

で使用]

メタノール 100 ml に 4-クロロアセトフェノン 15.5 g (100 mmol) を溶かした溶液に、メタノール 250 ml に水素化ほう素ナトリウム 5.67 g (150 mmol) を溶かした溶液を、ゆっくり加えた。この溶液を、室温で一晩攪拌した。この反応溶液を、1規定塩酸を加え、有機層をジエチルエーテルで抽出した。集めた有機層を芒硝で乾燥、濃縮後、1-(4-クロロフェニル)エタノール [ $^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) 1.48 (d,  $J=6.3\text{ Hz}$ , 3H), 4.88 (q,  $J=6.6\text{ Hz}$ , 1H), 7.31 (s, 4H)] をほとんど純粋な形で得た。

- 10 ジエチルエーテル 100 ml に上記 1-(4-クロロフェニル)エタノールを溶かした溶液に、ジエチルエーテル 50 ml に三臭化リン 13.5 g (50 mmol) を溶かした溶液を、ゆっくり加えた。この溶液を、室温で一晩攪拌した。この反応溶液を、氷水に注いだ。この溶液に炭酸水素ナトリウムを加え中和し、有機層をジエチルエーテルで抽出した。集めた有機層を水洗し、芒硝で乾燥
- 15 後、有機層を減圧濃縮し、1-(1-ブロモエチル)-4-クロロベンゼン [ $^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) 2.02 (d,  $J=6.9\text{ Hz}$ , 3H), 5.1 (q,  $J=6.9\text{ Hz}$ , 1H), 7.26-7.40 (m, 4H)] 9.00 g (41 mmol : 収率 82%) をほとんど純粋な形で得た。

## 合成例 2

20 フェニルトリメチルシリルテルライドの合成 (比較例 1 で使用)

- 金属テルル [Aldrich 製、商品名: Tellurium (-40 mesh)] 6.38 g (50 mmol) を THF 50 ml に懸濁させ、フェニルリチウム (関東化学株式会社製、商品名: フェニルリチウム, シクロヘキサノージエチルエーテル溶液) 52.8 ml を室温でゆっくり加えた (15 分間)。この反応
- 25 溶液を金属テルルが完全に消失するまで攪拌した (30 分間)。この反応溶液に、

トリメチルシリルクロライド 5.98 g (55 mmol) を室温に加え、40 分間攪拌した。反応終了後、減圧下で溶媒を濃縮し、続いて減圧蒸留して、黄色油状物 6.798 g (24.5 mmol : 収率 49%) を得た。

$^1\text{H-NMR}$ によりフェニルトリメチルシリルエーテルであることを確認した。

5  $^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) 0.522 (s, 9H), 7.095 – 7.144 (m, 2H), 7.254 – 7.312 (m, 1H), 7.220 – 7.758 (m, 2H)

### 合成例 3

#### 2-ビニルチオフェンの合成 (実施例 23 で使用のビニルモノマー)

10 カリウム *tert*-ブトキシド 20.2 g (180 mmol) をジエチルエーテル 200 ml に懸濁させ、メチルトリフェニルホスホニウム ブロミド 64.3 g (180 mmol) を加えた。この黄色懸濁溶液を 1 時間還流した。この混合溶液を室温まで冷却し、2-チオフェンアルデヒド (stabilized with Hydroquinone) 16.8 g (150 mmol) を 0℃ で  
15 ゆっくり加え (10 分間)、1 時間還流した。反応溶液に水を加え反応を終了させ、エチルアセテートで有機層を数回抽出し、集めた有機層を芒硝で乾燥後、減圧濃縮し、透明油状物 4.31 g (39.2 mmol : 収率 26%) を得た。

$^1\text{H-NMR}$ により 2-ビニルチオフェンであることを確認した。

20  $^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) 5.41 (d,  $J=11.1\text{ Hz}$ , 1H), 5.57 (d,  $J=17.4\text{ Hz}$ , 1H), 6.81 (dd,  $J=17.3$ , 10.7 Hz, 1H), 6.94 – 7.00 (m, 2H), 7.24 – 7.20 (m, 1H)

### 合成例 4

#### N-メチル-2-ビニルピロールの合成 (実施例 26 で使用のビニルモノマー)

25 カリウム *tert*-ブトキシド 13.5 g (120 mmol) をジエチルエー

テル 200 ml に懸濁させ、メチルトリフェニルホスホニウム プロミド 42.9 g (120 mmol) を加えた。この黄色懸濁溶液を 1 時間還流した。この混合溶液を室温まで冷却し、1-メチル-2-ピロールアルデヒド 10.9 g (100 mmol) を 0℃ でゆっくり加え (10 分間)、1 時間還流した。反応溶液  
5 に水を加え反応を終了させ、エチルアセテートで有機層を数回抽出し、集めた有機層を芒硝で乾燥後、減圧濃縮し、透明油状物 3.96 g (37.0 mmol : 収率 37%) を得た。

$^1\text{H-NMR}$ により 1-メチル-2-ビニルピロールであることを確認した。

$^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) 3.62 (s, 3H), 5.04 (dd,  $j=11.3, 1.4\text{ Hz}$ , 1H), 5.47 (dd,  $j=17.4, 1.5\text{ Hz}$ , 1H), 6.07–6.14 (m, 1H), 6.37 (dd,  $J=3.6, 1.8\text{ Hz}$ , 1H), 6.52–6.66 (m, 2H)  
10

#### 合成例 5

#### エチル-2-トリブチルスタニルメチルアクリレートの合成 (試験例 2 で使用)

15 エチル-2-ブロモメチルアクリレート 1.5 ml (10.9 mmol) のメタノール 22 ml 溶液にベンゼンスルフィン酸ナトリウム 3.50 g (21.3 mmol) を加え、11 時間加熱還流した。溶媒を減圧留去後、水と酢酸エチルを加えた。有機層を分離後、水層を酢酸エチルで 3 回抽出した。集めた有機層を食塩水で洗った後、芒硝を加えて乾燥した。乾燥剤をろ過した後、溶媒を留去す  
20 ることで得られた素生成物をシリカゲルクロマトグラフィーで精製することによりメチル-2-ベンゼンスルフォニルメチルアクリレート 2.69 g を 97% の収率で得た。

上記で得たメチル-2-ベンゼンスルフォニルメチルアクリレート 1.29 g (5.1 mmol)、トリブチル錫ヒドリド 2.75 ml (10.2 mmol)、ア  
25 ゾビスブチロニトリル (AIBN) 33.4 mg (0.20 mmol) のベンゼン

2. 6 ml 溶液を1時間加熱還流した。溶媒を留去後、得られた生成物をシリカゲルクロマトグラフィーで精製することにより、エチル-2-トリブチルスタニルメチルアクリレート 1.34 g を65%の収率で得た。

#### 実施例 1

##### 5 (1-メチルテラニル-エチル) ベンゼンの合成

金属テルル (上記と同じ) 6.38 g (50 mmol) を THF 50 ml に懸濁させ、これにメチルリチウム (関東化学株式会社製、商品名: メチルリチウム, ジエチルエーテル溶液) 52.9 ml (1.04 M ジエチルエーテル溶液、55 mmol) を、室温でゆっくり滴下した (10 分間)。この反応溶液を金属テルル  
10 が完全に消失するまで攪拌した (20 分間)。この反応溶液に、(1-ブロモエチル) ベンゼン 11 g (60 mmol) を室温に加え、2 時間攪拌した。反応終了後、減圧下で溶媒を濃縮し、続いて減圧蒸留して、黄色油状物 8.66 g (収率 70%) を得た。

IR、MS (HRMS)、 $^1\text{H}$ -NMR、 $^{13}\text{C}$ -NMR により (1-メチルテ  
15 ラニル-エチル) ベンゼンであることを確認した。

IR (neat,  $\text{cm}^{-1}$ ) 1599, 1493, 1451, 1375, 1219, 1140, 830, 760, 696, 577

HRMS (EI)  $m/z$ : Calcd for  $\text{C}_9\text{H}_{12}\text{Te} (\text{M})^+$ , 250.0001; Found 250.0001

20  $^1\text{H}$ -NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) 1.78 (s, 3H,  $\text{TeCH}_3$ ), 1.90 (d,  $J=7.2\text{ Hz}$ , 3H), 4.57 (q,  $J=7.2\text{ Hz}$ , 1H,  $\text{CHTe}$ ), 7.08–7.32 (m, 5H)

$^{13}\text{C}$ -NMR (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) -18.94, 18.30, 23.89, 126.17, 126.80, 128.30, 145.79

##### 25 実施例 2

1-クロロ-4-(1-メチルテラニル-エチル)ベンゼンの合成

金属テルル 4.08 g (32 mmol) を THF 50 ml に懸濁させ、これにメチルリチウム (上記と同じ) 42 ml (35 mmol) を、0℃でゆっくり滴下した (20 分間)。この反応溶液を金属テルルが完全に消失するまで攪拌した (10 分間)。この反応溶液に、1-(1-プロモエチル)-4-クロロベン

5    ゼン (合成例 1 で得たもの) 7.68 g (35 mmol) を室温に加え、1.5 時間攪拌した。反応終了後、減圧下で溶媒を濃縮し、続いて減圧蒸留して、褐色油状物 3.59 g (12.7 mmol : 収率 36%) を得た。

$^1\text{H-NMR}$ 、 $^{13}\text{C-NMR}$ により 1-クロロ-4-(1-メチルテラニル-エ

10    チル)ベンゼンであることを確認した。

$^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) 1.81 (s, 3H,  $\text{TeCH}_3$ ), 1.89 (d,  $J=6.6\text{ Hz}$ , 3H), 4.54 (q,  $J=7.2\text{ Hz}$ , 1H), 7.23 (s, 4H)

$^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) -18.80 ( $\text{TeCH}_3$ ), 17.18 ( $\text{CH}_3$ ), 23.81 (CH), 128.08 (CH, 2C), 128.39 (CH, 2C), 131.15 (C), 144.45 (C)

15

## 実施例 3

(1-フェニルテラニル-エチル)ベンゼンの合成

メチルリチウムをフェニルリチウム (上記と同じ) 53.0 ml (1.06 M ジエチルエーテル溶液、55 mmol) に変えた以外は実施例 1 と同様の操作を行い、黄色油状物 1.53 g (収率 10%) を得た。

20

MS (HRMS)、 $^1\text{H-NMR}$ により (1-フェニルテラニル-エチル)ベンゼンであることを確認した。

HRMS (EI)  $m/z$ : Calcd for  $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{Te} (\text{M})^+$ , 312.0158; Found 312.0164

25

$^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) 1.97 (d,  $J=7.5\text{ Hz}$ , 3 H), 4.80 (q,  $J=7.2\text{ Hz}$ , 1 H,  $\text{CHTe}$ ), 7.00–7.71 (m, 10 H)

#### 実施例 4

##### 5 (メチルテラニル-メチル) ベンゼンの合成

(1-ブロモエチル) ベンゼンをベンジルブロマイド 9.4 g (55 mmol) に変えた以外は実施例 1 と同様の操作を行い、黄色油状物 7.30 g (収率 50%) を得た。

IR、MS (HRMS)、 $^1\text{H-NMR}$ 、 $^{13}\text{C-NMR}$ により (メチルテラニル-メチル) ベンゼンであることを確認した。

IR (neat,  $\text{cm}^{-1}$ ) 1599, 1493, 1453, 1418, 1221, 1140, 1059, 1030, 847, 754, 696, 569

HRMS (EI)  $m/z$ : Calcd for  $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{Te} (\text{M})^+$ , 235.9845; Found 235.9844

15  $^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) 1.83 (s, 3 H,  $\text{TeCH}_3$ ), 3.97 (s, 2 H), 7.10–7.32 (m, 5 H)

$^{13}\text{C-NMR}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) -18.48, 37.86, 125.81, 128.29, 140.89, 141.67

#### 実施例 5

##### 20 エチル-2-メチル-2-メチルテラニル-プロピネートの合成

(1-ブロモエチル) ベンゼンをエチル-2-ブロモ-イソブチレート 10.7 g (55 mmol) に変えた以外は実施例 1 と同様の操作を行い、黄色油状物 6.53 g (収率 51%) を得た。

IR、MS (HRMS)、 $^1\text{H-NMR}$ 、 $^{13}\text{C-NMR}$ によりエチル-2-メチル-2-メチルテラニル-プロピネートであることを確認した。



IR (neat,  $\text{cm}^{-1}$ ) 1700, 1466, 1385, 1269, 1146, 1111, 1028

HRMS (EI)  $m/z$ : Calcd for  $\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}_2\text{Te} (\text{M})^+$ , 260.0056; Found 260.0053

5  $^1\text{H}$ -NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) 1.27 (t,  $J=6.9\text{ Hz}$ , 3H), 1.74 (s, 6H), 2.15 (s, 3H,  $\text{TeCH}_3$ ), 4.16 (q,  $J=7.2\text{ Hz}$ , 2H)

$^{13}\text{C}$ -NMR (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) -17.38, 13.89, 23.42, 27.93, 60.80, 176.75

## 10 実施例 6

### 2-メチルテラニルプロピオニトリルの合成

金属テルル 6.38 g (50 mmol) を THF 50 ml に懸濁させ、これにメチルリチウム 52.9 ml (55 mmol) を、室温でゆっくり滴下した (10 分間)。この反応溶液を金属テルルが完全に消失するまで攪拌した (20 分間)。この反応溶液に、2-プロモプロピオニトリル 8.0 g (60 mmol) を室温に加え、2 時間攪拌した。反応終了後、減圧下で溶媒を濃縮し、続いて減圧蒸留して、黄色油状物 4.52 g (収率 46%) を得た。

IR、MS (HRMS)、 $^1\text{H}$ -NMR、 $^{13}\text{C}$ -NMR により 2-メチルテラニルプロピオニトリルであることを確認した。

## 20 比較例 1

### (ジフェニルフェニルテラニルメトキシ) トリメチルシランの合成

ベンゾフェノン 0.92 g (5.0 mmol) をプロピオニトリル 5.0 ml に溶かし、これにフェニルトリメチルシリルテルライド (合成例 2 で得たもの) 1.39 g (5.0 mmol) を、室温でゆっくり滴下し、その後 12 時間攪拌した。反応終了後、沈殿したピンク色の粉末をろ過し、冷ヘキサンで洗浄後、減圧

乾燥し、表題の物質を1.37 g (収率60%) 得た。母液を濃縮後、残留固体をプロピオニトリル/ヘキサン/エチルアセテートで再結晶精製し、二度目の収穫物 0.63 g (29%) を得た。

IR、MS (FAB-MS)、 $^1\text{H}$ -NMR、 $^{13}\text{C}$ -NMRにより (ジフェニルフェニルテラニルメトキシ) トリメチルシランであることを確認した。

融点 65.3–66.4°C

IR (KBr) 1265 (m), 1250 (m), 1170 (m), 1110 (s), 1075 (m), 870 (s), 835 (s), 750 (m), 735 (m), 720 (m), 700 (s), 690 (m)

$^1\text{H}$ -NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) -0.02 (s, 9H), 7.05–7.25 (m, 13H), 7.81–7.84 (m, 2H)

$^{13}\text{C}$ -NMR (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) 2.3, 88.4, 108.0, 125.8, 126.4, 128.2, 129.4, 131.2, 137.7, 145.8

FAB-MS (matrix: 3-ニトロベンジルアルコール)  $m/z$ : 255

(M-TePh) $^+$

## 比較例 2

### テルルーメチルテルロベンゾエートの合成

金属テルル (上記と同じ) 6.38 g (50 mmol) を THF 50 ml に懸濁させ、これにメチルリチウム (上記と同じ) 48.0 ml (1.14 M ジエチルエーテル溶液、55 mmol) を、室温でゆっくり滴下した (20 分間)。この反応溶液に、ベンゾイルクロライド 7.7 g (55 mmol) を 0°C で加え、室温で 30 分間攪拌した。反応終了後、減圧下で溶媒を濃縮し、続いて減圧蒸留して、赤色油状物 8.75 g (収率 71%) を得た。

IR、MS (HRMS)、 $^1\text{H}$ -NMR、 $^{13}\text{C}$ -NMR によりテルルーメチルテルロベンゾエートであることを確認した。

IR (neat,  $\text{cm}^{-1}$ ) 1660, 1580, 1447, 1200, 1169, 868, 762, 685, 666, 596

HRMS (EI)  $m/z$ : Calcd for  $\text{C}_8\text{H}_8\text{OTe (M)}^+$ , 249.9637; Found 249.9635

$^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) 2.25 (s, 3H,  $\text{TeCH}_3$ ), 7.41 (t,  $J=6.9\text{ Hz}$ , 2H), 7.57 (t,  $J=7.7\text{ Hz}$ , 1H), 7.70–7.78 (m, 2H)

$^{13}\text{C-NMR}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) -14.72, 126.63, 128.79, 133.59, 142.67, 195.64

#### 10 実施例 7～13

##### スチレンのリビングラジカル重合

窒素置換したグローブボックス内で、スチレンと実施例 1 で合成した (1-メチルテラニル-エチル) ベンゼン 24.8 mg (0.10 mmol) を、表 1 に記載の通り配合し、105℃で18～29時間反応させた。反応終了後、クロロホルム 5 ml に溶解した後、その溶液を攪拌しているメタノール 250 ml 中に注いだ。沈殿したポリマーを吸引ろ過、乾燥することによりポリスチレンを得た。GPC 分析による結果を表 1 に示した。

表 1

	スチレン (当量)	反応時間 (h)	収率 (%)	Mn	PD
実施例 7	100	18	96	9200	1.17
実施例 8	200	20	87	18400	1.18
実施例 9	300	23	85	25200	1.22
実施例 10	400	27	78	29500	1.17
実施例 11	500	27	78	35700	1.21
実施例 12	800	27	80	52600	1.30
実施例 13	1000	29	84	62600	1.37

## 実施例 1 4

窒素置換したグローブボックス内で、スチレン 1.04 g (10 mmol) と実施例 3 で合成した (1-フェニルテラニル-エチル) ベンゼン 30.9 mg (0.10 mmol) を配合し、105℃で17時間反応させた。反応終了後、

- 5 クロロホルム 5 ml に溶解した後、その溶液を攪拌しているメタノール 200 ml 中に注いだ。沈殿したポリマーを吸引ろ過、乾燥することによりポリスチレン 0.9481 g (収率91%) を得た。GPC分析により、Mn 15900、PD=1.45であった。

## 実施例 1 5

- 10 窒素置換したグローブボックス内で、スチレン 1.04 g (10 mmol) と実施例 4 で合成した (メチルテラニル-メチル) ベンゼン 23.4 mg (0.10 mmol) を配合し、105℃で16時間反応させた。反応終了後、クロロホルム 5 ml に溶解した後、その溶液を攪拌しているメタノール 250 ml 中に注いだ。沈殿したポリマーを吸引ろ過、乾燥することによりポリスチレン 0.9
- 15 273 g (収率89%) を得た。GPC分析により、Mn 9000、PD=1.46であった。

## 実施例 1 6

窒素置換したグローブボックス内で、スチレン 1.04 g (10 mmol) と実施例 5 で合成したエチル-2-メチル-2-メチルテラニル-プロピネート

- 20 25.8 mg (0.10 mmol) を配合し、105℃で20時間反応させた。反応終了後、クロロホルム 5 ml に溶解した後、その溶液を攪拌しているメタノール 250 ml 中に注いだ。沈殿したポリマーを吸引ろ過、乾燥することによりポリスチレン 0.9286 g (収率89%) を得た。GPC分析により、Mn 9000、PD=1.46であった。

- 25 実施例 1 7

窒素置換したグローブボックス内で、スチレン 1.04 g (10 mmol) と  
実施例 6 で合成した 2-メチルテラニルプロピオニトリル 19.7 mg (0.1  
0 mmol) を配合し、100℃で11時間反応させた。反応終了後、クロロホルム 5 ml に溶解した後、その溶液を撹拌しているヘキサン 250 ml 中に注い  
5 だ。沈殿したポリマーを吸引ろ過、乾燥することによりポリスチレン 1.01 g  
(収率 97%) を得た。GPC 分析により、 $M_n$  11000、 $PD=1.21$   
であった。

#### 実施例 18

窒素置換したグローブボックス内で、p-クロロスチレン 1.39 g (10 m  
10 mol) と実施例 1 で合成した (1-メチルテラニル-エチル) ベンゼン 24.  
8 mg (0.10 mmol) を配合し、100℃で1.7時間反応させた。反応終  
了後、クロロホルム 5 ml に溶解した後、その溶液を撹拌しているメタノール  
250 ml 中に注いだ。沈殿したポリマーを吸引ろ過、乾燥することによりポリ  
スチレン 1.2244 g (収率 88%) を得た。GPC 分析により、 $M_n$  88  
15 00、 $PD=1.41$ であった。

#### 実施例 19

窒素置換したグローブボックス内で、p-メトキシスチレン 1.18 g (10  
mmol) と実施例 1 で合成した (1-メチルテラニル-エチル) ベンゼン 2  
4.8 mg (0.10 mmol) を配合し、105℃で13時間反応させた。反応  
20 終了後、クロロホルム 5 ml に溶解した後、その溶液を撹拌しているメタノー  
ル 250 ml 中に注いだ。沈殿したポリマーを吸引ろ過、乾燥することにより  
ポリスチレン 1.1018 g (収率 93%) を得た。GPC 分析により、 $M_n$   
10600、 $PD=1.13$ であった。

#### 比較例 3

25 窒素置換したグローブボックス内で、スチレン 1.04 g (10 mmol) と

比較例 1 で合成した (ジフェニルーフェニルテラニルーメトキシ) トリメチルシ  
ラン 46.0 mg (0.10 mmol) を配合し、105℃で16時間反応させ  
た。反応終了後、クロロホルム 5 ml に溶解した後、その溶液を攪拌している  
メタノール 250 ml 中に注いだ。沈殿したポリマーを吸引ろ過、乾燥するこ  
とによりポリスチレン 0.7875 g (収率76%) を得た。GPC分析により、  
Mn 50700、PD=1.80であった。

#### 比較例 4

窒素置換したグローブボックス内で、スチレン 1.04 g (10 mmol) と  
比較例 2 で合成したテルルーメチルテルロベンゾエート 24.8 mg (0.10  
mmol) を配合し、105℃で18時間反応させた。反応終了後、クロロホル  
ム 5 ml に溶解した後、その溶液を攪拌しているメタノール 250 ml 中に注  
いだ。沈殿したポリマーを吸引ろ過、乾燥することによりポリスチレン 0.86  
60 g (収率83%) を得た。GPC分析により、Mn 25400、PD=1.  
58であった。

#### 実施例 20

窒素置換したグローブボックス内で、アクリル酸メチル [stabilized  
with Hydroquinone methyl ether (MEHQ)] 8.60 g (10 mmol) と実施例 1 で合成した (1-メチルテラニルー  
エチル) ペンゼン 24.8 mg (0.10 mmol) を配合し、100℃で24  
時間反応させた。反応終了後、クロロホルム 5 ml に溶解した後、その溶液を  
攪拌しているヘキサン 250 ml 中に注いだ。沈殿したポリマーを吸引ろ過、  
乾燥することによりポリアクリル酸メチル 7.40 g (収率86%) を得た。G  
PC分析により、Mn 8800、PD=1.12であった。

#### 実施例 21

窒素置換したグローブボックス内で、アクリル酸メチル 8.60 g (10 mm

o 1) と実施例 5 で合成したエチル-2-メチル-2-メチルテラニル-プロピ  
ネート 25.8 mg (0.10 mmol) を配合し、100℃で24時間反応さ  
せた。反応終了後、クロロホルム 5 ml に溶解した後、その溶液を撹拌してい  
るヘキサン 250 ml 中に注いだ。沈殿したポリマーを吸引ろ過、乾燥するこ  
5 とによりポリアクリル酸メチル 6.03 g (収率70%) を得た。GPC分析に  
より、Mn 6400、PD=1.11であった。

#### 実施例 2 2

窒素置換したグローブボックス内で、アクリル酸n-ブチル (s t a b i l i  
z e d w i t h M E H Q) 1.28 g (10 mmol) と実施例 1 で合成し  
10 た (1-メチルテラニル-エチル) ベンゼン 24.8 mg (0.10 mmol)  
を配合し、100℃で24時間反応させた。反応終了後、クロロホルム 5 ml  
に溶解した後、その溶液を撹拌しているヘキサン 250 ml 中に注いだ。沈殿  
したポリマーを吸引ろ過、乾燥することによりポリアクリル酸n-ブチル 1.1  
5 g (収率89%) を得た。GPC分析により、Mn 10300、PD=1.  
15 13であった。

#### 実施例 2 3

窒素置換したグローブボックス内で、N,N-ジメチルアクリルアミド (s t  
a b i l i z e d w i t h M E H Q) 0.99 g (10 mmol) と実施例  
1 で合成した (1-メチルテラニル-エチル) ベンゼン 24.8 mg (0.10  
20 mmol) を配合し、100℃で19時間反応させた。反応終了後、クロロホル  
ム 5 ml に溶解した後、その溶液を撹拌しているヘキサン 250 ml 中に注い  
だ。沈殿したポリマーを吸引ろ過、乾燥することによりポリN,N-ジメチルア  
クリルアミド 0.92 g (収率93%) を得た。GPC分析により、Mn 10  
600、PD=1.26であった。

#### 25 実施例 2 4

窒素置換したグローブボックス内で、2-(ジメチルアミノ)エチルアクリレート (stabilized with MEHQ) 14.3 g (10 mmol) と実施例1で合成した(1-メチルテラニル-エチル)ベンゼン 24.8 mg (0.10 mmol) をDMF 1 ml に溶解し、100℃で96時間反応させた。反応終了後、溶媒を減圧留去することによりポリ2-(ジメチルアミノ)エチルアクリレート 11.583 g (収率81%) を得た。GPC分析により、 $M_n$  12000、 $PD=1.23$ であった。

#### 実施例 2 5

窒素置換したグローブボックス内で、2-ビニルチオフェン(合成例3で得たもの) 1.10 g (10 mmol) と実施例1で合成した(1-メチルテラニル-エチル)ベンゼン 24.8 mg (0.10 mmol) を配合し、100℃で15時間反応させた。反応終了後、クロロホルム 5 ml に溶解した後、その溶液を攪拌しているヘキサン 250 ml 中に注いだ。沈殿したポリマーを吸引ろ過、乾燥することによりポリ2-ビニルチオフェン 1.08 g (収率97%) を得た。GPC分析により、 $M_n$  9500、 $PD=1.25$ であった。

#### 実施例 2 6

窒素置換したグローブボックス内で、2-ビニルチオフェン(上記と同じ) 1.10 g (10 mmol) と実施例5で合成したエチル-2-メチル-2-メチルテラニル-プロピネート 25.8 mg (0.10 mmol) を配合し、100℃で15時間反応させた。反応終了後、クロロホルム 5 ml に溶解した後、その溶液を攪拌しているヘキサン 250 ml 中に注いだ。沈殿したポリマーを吸引ろ過、乾燥することによりポリ2-ビニルチオフェン 1.04 g (収率95%) を得た。GPC分析により、 $M_n$  7600、 $PD=1.34$ であった。

#### 実施例 2 7

窒素置換したグローブボックス内で、N-メチル-2-ビニルピロール(合成



例4で得たもの) 1.07 g (1.0 mmol) と実施例1で合成した (1-メチル  
テラニル-エチル) ベンゼン 24.8 mg (0.10 mmol) を配合し、1  
00℃で20時間反応させた。反応終了後、クロロホルム 5 ml に溶解した後、  
その溶液を攪拌しているヘキサン 250 ml 中に注いだ。沈殿したポリマーを  
5 吸引ろ過、乾燥することによりポリN-メチル-2-ビニルピロール 1.02 g  
(収率95%) を得た。GPC分析により、Mn 12700、PD=1.15  
であった。

#### 実施例28

窒素置換したグローブボックス内で、N-メチル-2-ビニルピロール (上記  
10 と同じ) 1.10 g (1.0 mmol) と実施例5で合成したエチル-2-メチル  
-2-メチルテラニル-プロピネート 25.8 mg (0.10 mmol) を配合  
し、100℃で20時間反応させた。反応終了後、クロロホルム 5 ml に溶解  
した後、その溶液を攪拌しているヘキサン 250 ml 中に注いだ。沈殿したポ  
リマーを吸引ろ過、乾燥することによりポリN-メチル-2-ビニルピロール 1.  
15 05 g (収率96%) を得た。GPC分析により、Mn 13800、PD=1.  
12であった。

#### 実施例29

##### ポリスチレン-ポリアクリル酸tert-ブチルジブロックポリマーの製造

窒素置換したグローブボックス内で、スチレン 1.04 g (1.0 mmol) と  
20 実施例1で合成した (1-メチルテラニル-エチル) ベンゼン 24.8 mg (0.  
1.0 mmol) を、100℃で20時間反応させた。反応終了後、重クロロホル  
ム 5 ml に溶解した後、その溶液を攪拌しているメタノール 300 ml 中に注  
いだ。沈殿したポリマーを吸引ろ過、乾燥することによりポリスチレン 1.01  
5 g (収率95%) を得た。GPC分析により、Mn 9000、PD=1.1  
25 5であった。

次に、上記で得られたポリスチレン（開始剤として使用）521mg（0.05mmol）とアクリル酸tert-ブチル（stabilized with MEHQ）640mg（5mmol）を、100℃で25時間反応させた。反応終了後、クロロホルム 5ml に溶解した後、その溶液を攪拌している水／メタノール混合溶液 300ml（水：メタノール＝1：4）中に注いだ。沈殿したポリマーを吸引ろ過、乾燥することによりポリスチレン-ポリアクリル酸tert-ブチルジブロックポリマー58.0mg（収率50%）を得た。GPC分析により、 $M_n$  11300、 $PD=1.18$ であった。

#### 試験例1

##### 10 ポリスチレン末端基の標識実験（重水素変換）

窒素置換したグローブボックス内で、スチレン 1.04g（10mmol）と開始剤として実施例1で合成した（1-メチルテラニル-エチル）ベンゼン 24.8mg（0.10mmol）を配合し、105℃で19時間反応させた。反応混合物をTHF 4ml に溶かし、トリブチル錫重水素 87.6mg（0.30mmol）とアゾビスブチロニトリル（AIBN）1.6mg（0.01mmol）を加え、80℃で4時間反応させた。反応終了後、反応混合物を、攪拌しているメタノール 250ml 中に注ぎ、吸引して沈殿ポリマーを得た。分析用GPC（ゲルパーミエーションクロマトグラフ）により得られたポリマーは、 $M_n=8500$ 、 $PD=1.18$ 、収率＝82%であった。ポリマーを分取用GPCにより精製し、テトラクロロエタン- $d_2$ を使用し $^2H$ -NMRにより分析したところ、ベンジル位が重水素原子に93%以上変換されていた。

#### 試験例2

##### ポリスチレン末端基の $\alpha$ , $\beta$ -不飽和エステル変換

窒素置換したグローブボックス内で、スチレン 1.04g（10mmol）と開始剤として実施例1で合成した（1-メチルテラニル-エチル）ベンゼン 2

4. 8 mg (0.10 mmol) を配合し、105℃で14時間撹拌した。反応混合物をTHF 4 ml に溶かし、エチル-2-トリブチルスタニルメチルアクリレート (合成例5で得たもの) 161.3 mg (0.40 mmol) とAIBN 1.6 mg (0.01 mmol) を加え、80℃で6時間反応させた。反応終了後、
- 5 反応混合物を、撹拌しているメタノール 250 ml 中に注ぎ、吸引により沈殿ポリマーを得た。分取用GPCにより得られたポリマーは、 $M_n=10000$ 、 $PD=1.16$ 、収率=93%であった。ポリマーを分取用GPCにより精製し、 $^1H$ -NMRにより分析したところ、ポリマー末端基がアクリルエステル基に61%変換されていた。

#### 10 試験例3

##### ポリスチレン末端基のリチウムカルボキシレート変換

- 窒素置換したグローブボックス内で、スチレン 2.08 g (20 mmol) と開始剤として実施例1で合成した(1-メチルテラニル-エチル)ベンゼン 49.6 mg (0.20 mmol) を配合し、105℃で18時間撹拌した。反応混合物をTHF 10 ml に溶かし、 $n$ -ブチルリチウム 0.20 ml (1.48 M
- 15 ヘキサン溶液、0.30 mmol; 関東化学株式会社製、商品名:  $n$ -ブチルリチウム, ヘキサン溶液) を-78℃で加えたところ、溶液の色が黄色から赤色に変色した。同温度で3分撹拌し、1分間、二酸化炭素を吹き込み、得られた透明溶液をメタノール 19.2 mg (0.60 mmol) で処理し、室温に戻した。
- 20 反応終了後、反応混合物を水洗し、水層を $Et_2O$ で3回抽出した。集めた有機層を芒硝で乾燥後、減圧濃縮した。クロロホルムとメタノールで再沈殿精製し、収率=92% (1.922 g)、 $M_n=10400$ 、 $PD=1.18$ で、末端基がリチウムカルボキシレート化されたポリスチレンを得た。

#### 試験例4

##### 25 ポリスチレン末端基のピレンエステル変換

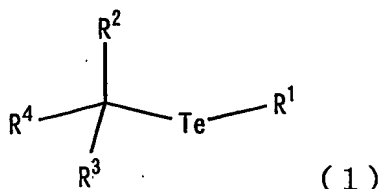
試験例 3 で合成した末端基がリチウムカルボキシレート化されたポリスチレン 832 mg ( $M_n = 10400$ 、 $PD = 1.18$ 、 $0.08 \text{ mmol}$ ) の 4 ml THF 溶液に、トリエチルアミン 16.2 mg ( $0.16 \text{ mmol}$ ) と 2, 4, 6-トリクロロベンゾイルクロライド 39 mg ( $0.16 \text{ mmol}$ ) を加え、室温で 1.5 時間反応させた。揮発性物質 (主に THF) は、減圧留去し、1-ピレンブタノール 87.8 mg ( $0.32 \text{ mmol}$ )、4-ジメチルアミノピリジン (DMAP) 39.1 mg ( $0.32 \text{ mmol}$ ) とジクロロメタン 5 ml を加えた。室温で 3 時間攪拌し、反応溶液を攪拌しているメタノール中に注ぎ、吸引により沈殿ポリマーを得た。分取用 GPC により精製し、クロロホルムとメタノールで再沈殿し、ポリマー 812 mg を得た。UV 測定 ( $\lambda = 344 \text{ nm}$ ) と HPLC 分析により末端基は 86% 変換されていた。

#### 産業上の利用可能性

本発明によれば、有機テルル化合物及びその製造方法を提供し、有機テルル化合物はリビングラジカル重合開始剤として有用で、温和な条件下で、精密な分子量及び分子量分布制御を可能とする。また、重合により得られるリビングラジカルポリマーは、末端基を他の官能基へ変換することが容易であり、これらにより、本発明で得られるリビングラジカルポリマーは、マクロリビングラジカル重合開始剤 (マクロイニシエーター) として用いることができる。

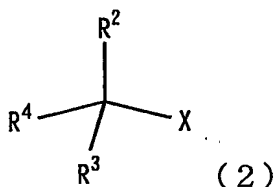
## 請求の範囲

1. 式(1)で表される有機テルル化合物。

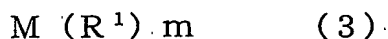


- 5 [式中、 $\text{R}^1$ は、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_8$ のアルキル基を示す。 $\text{R}^2$ 及び $\text{R}^3$ は、水素原子又は $\text{C}_1 \sim \text{C}_8$ のアルキル基を示す。 $\text{R}^4$ は、アリール基、置換アリール基、芳香族ヘテロ環基、オキシカルボニル基又はシアノ基を示す。]

2. 式(2)で表される化合物と、式(3)で表される化合物と、金属  
10 テルルを反応させることを特徴とする式(1)で表される有機テルル化合物の製造方法。



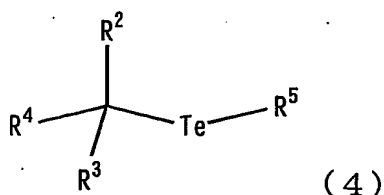
[式中、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ 及び $\text{R}^4$ は、上記と同じ。 $\text{X}$ は、ハロゲン原子を示す。]



- 15 [式中、 $\text{R}^1$ は、上記と同じ。 $\text{M}$ は、アルカリ金属、アルカリ土類金属又は銅原子を示す。 $\text{M}$ がアルカリ金属の時、 $m$ は1、 $\text{M}$ がアルカリ土類金属の時、 $m$ は2、 $\text{M}$ が銅原子の時、 $m$ は1または2を示す。]

3. 式(2)で表される化合物と、式(3)で表される化合物と、金属  
テルルを反応させて得られうる式(1)で表される有機テルル化合物。

4. 式(4)で表されるリビングラジカル重合開始剤。



[式中、 $R^5$ は、 $C_1 \sim C_8$ のアルキル基、アリール基、置換アリール基又は芳香族ヘテロ環基を示す。 $R^2$ 及び $R^3$ は、水素原子又は $C_1 \sim C_8$ のアルキル基を示す。 $R^4$ は、アリール基、置換アリール基、芳香族ヘテロ環基、オキシカルボニル基又はシアノ基を示す。]

5. ビニルモノマーを、式(4)の化合物をリビングラジカル重合開始剤として用いて重合することを特徴とするリビングラジカルポリマーの製造方法。

6. ビニルモノマーを、式(4)のリビングラジカル重合開始剤を用いてリビングラジカル重合して得られうるリビングラジカルポリマー。

7. 請求の範囲第6項に記載ののリビングラジカルポリマーからなるマクロリビングラジカル重合開始剤。

8. 請求の範囲第7項に記載のマクロリビングラジカル重合開始剤をリビングラジカル重合開始剤として用いて、ビニルモノマーを重合することを特徴とするブロック共重合体の製造方法。

9. 請求の範囲第7項に記載のマクロリビングラジカル重合開始剤をリビングラジカル重合開始剤として用いて、ビニルモノマーを重合して得られうるブロック共重合体。

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/08003

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> C07C395/00, C08F4/00, 297/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> C07C395/00, C08F4/00, 297/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CAPLUS (STN), REGISTRY (STN)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	YAMAGO, S. et al., "Organotellurium Compounds as Novel Initiators for Controlled/Living Radical Polymerizations. Synthesis of Functionalized Polystyrenes and End-Group Modifications", Journal of the American Chemical Society, <u>124</u> (12), 2874-2875 (2000), (2002.03.27)	1-9
X A	KANDA, T. et al., "Generation of Allyl- and benzylolithiums from the corresponding halides by the aid of lithium-tellurium exchange reactions", Journal of Organometallic Chemistry, <u>473</u> (1-2), 71-83 (1994)	1 2-9
X A	Wagner, M.A. et al., "Monomeric Sarcosine Oxidase: 1. Flavin Reactivity and Active Site Binding Determinants", Biochemistry, <u>39</u> (30), 8813-8824 (2000)	1 2-9

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.
 ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search  
25 November, 2002 (25.11.02)Date of mailing of the international search report  
10 December, 2002 (10.12.02)Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

/JP02/08003

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	Han, L.B. et al., "Carbotelluration of alkynes", Journal of the American Chemical Society, <u>114</u> (19), 7591-2(1992)	1 2-9
A	Silks, L.A., III, et al., "Synthesis and 125-tellurium NMR spectroscopy of $\alpha$ -tellurocarbonyl compounds and derivatives", Synthetic Communications, <u>21</u> (8-9), 1105-19(1991)	1-9
A	Ho, Y. et al., "A new synthesis of $\alpha$ -aryltelluro esters", Synthetic Communications, <u>19</u> (9-10), 1625- 9 (1989)	1-9



## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> C 0 7 C 3 9 5 / 0 0, C 0 8 F 4 / 0 0, 2 9 7 / 0 0

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> C 0 7 C 3 9 5 / 0 0, C 0 8 F 4 / 0 0, 2 9 7 / 0 0

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

CAPLUS (STN)

REGISTRY (STN)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	Yamago, S. et al, "Organotellurium Compounds as Novel Initiators for Controlled/Living Radical Polymerizations. Synthesis of Functionalized Polystyrenes and End-Group Modifications", Journal of the American Chemical Society, <u>124</u> (12), 2874-2875 (2002) (2002.03.27)	1 ~ 9
X	Kanda, T. et al, "Generation of allyl- and benzyllithiums from the corresponding halides by the aid of lithium-tellurium exchange reactions", Journal of Organometallic Chemistry, <u>473</u> (1-2), 71-83 (1994)	1
A		2 ~ 9

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

2 5 . 1 1 . 0 2

国際調査報告の発送日

10.12.02

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

星野 紹英

印

4 H

8 2 1 7

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 4 3

## C (続き) . 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	Wagner, M. A. et al, "Monomeric Sarcosine Oxidase: 1. Flavin	1
A	Reactivity and Active Site Binding Determinants", Biochemistry, <u>39</u> (30), 8813-8824 (2000)	2 ~ 9
X	Han, L. B. et al, "Carbotelluration of alkynes", Journal of the	1
A	American Chemical Society, <u>114</u> (19), 7591-2 (1992)	2 ~ 9
A	Silks, L. A., III, et al, "Synthesis and 125-tellurium NMR	1 ~ 9
	spectroscopy of $\alpha$ -tellurocarbonyl compounds and derivatives", Synthetic Communications, <u>21</u> (8-9), 1105-19 (1991)	
A	Ho, Y. et al, "A new synthesis of $\alpha$ -aryltelluro esters", Synthetic Communications, <u>19</u> (9-10), 1625-9 (1989)	1 ~ 9